



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월09일
(11) 등록번호 10-2803518
(24) 등록일자 2025년04월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 13/26 (2006.01) *D21H 15/02* (2006.01)
D21H 15/10 (2006.01) *D21H 17/34* (2006.01)
D21H 17/67 (2015.01) *D21H 17/68* (2006.01)
D21H 19/24 (2006.01) *D21H 19/30* (2006.01)
D21H 19/32 (2006.01) *D21H 21/14* (2006.01)
F16D 69/02 (2024.01)

- (52) CPC특허분류
D21H 13/26 (2013.01)
D21H 15/10 (2013.01)

- (21) 출원번호 10-2020-7011447
- (22) 출원일자(국제) 2018년10월29일
 심사청구일자 2021년10월27일
- (85) 번역문제출일자 2020년04월21일
- (65) 공개번호 10-2020-0077520
- (43) 공개일자 2020년06월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/057997
- (87) 국제공개번호 WO 2019/089458
 국제공개일자 2019년05월09일

- (30) 우선권주장
 62/580,009 2017년11월01일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020030064803 A*
 KR1020070072042 A*
 KR1020190043537 A
 JP10508345 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 듀폰 세이프티 앤드 컨스트럭션, 인크.
 미국 19805 델라웨어주 윌밍턴 피. 오. 박스 2915
 센터 로드 974 체스트넛 런 플라자

- (72) 발명자
 아프샤리 메흐디
 미국 23112 버지니아주 미들로디언 에버샷 드라이브 3519

- (74) 대리인
 양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **아라미드 펄프를 포함하는 종이 및 이로 제조된 마찰 종이**

(57) 요약

종이는 60 내지 99 중량%의 아라미드 섬유질 펄프, 및 섬유 표면 상의 1 내지 40 중량%의 폴리비닐피롤리돈 코팅을 포함하며, 코팅은 화학적으로도 정전기적으로도 섬유에 결합되어 있지 않다. 종이 및 수지 코팅을 포함하는 마찰 종이 복합체가 또한 기재된다.

(52) CPC특허분류

- D21H 17/34* (2013.01)
 - D21H 17/67* (2013.01)
 - D21H 17/675* (2013.01)
 - D21H 17/68* (2013.01)
 - D21H 19/24* (2013.01)
 - D21H 19/30* (2013.01)
 - D21H 19/32* (2013.01)
 - D21H 5/1236* (2013.01)
 - F16D 69/026* (2013.01)
-

명세서

청구범위

청구항 1

섬유를 포함하는 아라미드 섬유질 펄프, 및 섬유의 표면에 코팅으로서 존재하는 10 내지 20 중량%(종이의 총 중량 기준)의 폴리비닐피롤리돈을 포함하되, 코팅이 화학적으로도 정전기적으로도 섬유에 결합되지 않고, 아라미드 플록을 추가로 포함하되, 상기 플록은 섬유를 포함하고 종이의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%의 양으로 존재하며, 폴리비닐피롤리돈은 아라미드 섬유질 펄프 섬유와 아라미드 플록 섬유의 표면에 코팅으로서 존재하는, 종이.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 평균 결리 투기도 300 cc 값에 대한 인장 강도의 비가 4.0 MPa/s 이상인, 종이.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

섬유를 포함하는 아라미드 섬유질 펄프, 및 섬유의 표면에 코팅으로서 존재하는 10 내지 20 중량%(종이의 총 중량 기준)의 폴리비닐피롤리돈을 포함하되, 코팅이 화학적으로도 정전기적으로도 섬유에 결합되지 않고, 아라미드 플록과 아라미드 피브리드의 조합을 추가로 포함하되, 상기 아라미드 플록과 아라미드 피브리드는 섬유를 포함하고 아라미드 플록과 아라미드 피브리드의 조합은 종이의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%의 양으로 존재하며, 폴리비닐피롤리돈은 아라미드 섬유질 펄프 섬유와 아라미드 플록 섬유와 아라미드 피브리드의 표면에 코팅으로서 존재하는, 종이.

청구항 9

제1항에 있어서, 충전제 또는 마찰 개질 입자를 추가로 포함하는 종이.

청구항 10

제9항에 있어서, 충전제 또는 마찰 개질 입자는 실리카, 규조토, 흑연, 알루미늄, 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 탄화물 중 하나 이상인, 종이.

청구항 11

삭제

청구항 12

40 내지 95 중량%의 제1항의 종이 및 5 내지 60 중량%의 수지를 포함하되, 수지는 페놀계, 실리콘, 폴리이미드,

또는 이들의 조합인, 복합재.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아라미드 펄프 및 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 원지에 관한 것이다. 이 종이는 수지로 코팅될 경우 마찰 재료로서 유용하다.

배경 기술

[0002] Lee의 미국 특허 5,532,059호에는 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드)와 폴리(비닐 피롤리돈)의 조합의 섬유질 펄프와 함께 이의 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 폴리(비닐 피롤리돈)의 존재하에 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드) 중합 반응을 수행하는 단계를 포함하고, 생성물은 피브릴이 증가되고 섬유 줄기가 없는 개선된 펄프이다.

[0003] Martin의 미국 특허 3,036,950호에는 고해된(beatен) 셀룰로스 펄프 섬유에 수분산성 수지를 침착시키는 방법으로서, 먼저 상기 섬유의 수성 슬러리에 폴리비닐피롤리돈을 분산시키는 단계, 및 이어서 상기 수지를 상기 슬러리에 분산시키는 단계를 포함하되, 폴리비닐피롤리돈이 상기 펄프 섬유의 건조 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 이상의 양으로 첨가되는, 방법이 기재되어 있다.

[0004] Ramachandran의 미국 특허 6,139,688는 개선된 마찰 종이를 제조하는 데 유용한, 소량의 키토산이 코팅된 아라미드 섬유를 교시하고 있다.

[0005] 종이 다공도의 증가 없이 또는 증가를 최소로 하여 종이의 인장 강도가 증가될 수 있는 마찰 용도의 종이를 제공할 필요성은 여전히 존재한다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 섬유를 포함하는 60 내지 99 중량%의 아라미드 섬유질 펄프, 및 섬유의 표면에 코팅으로서 존재하는 1 내지 40 중량%의 폴리비닐피롤리돈을 포함하되, 코팅이 화학적으로도 정전기적으로도 섬유에 결합되지 않은, 종이에 관한 것이다.

[0007] 본 발명은 또한, 이러한 종이로 제조된 마찰 재료 복합체에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명은 다양한 형태로 구현될 수 있지만, 여러 구현예에 대한 하기 설명은 본 개시가 본 발명의 예시로서 간주되어야 하고 본 발명을 예시된 특정 구현예들로 제한하고자 하는 것이 아님을 전제로 한 것이다. 제목은 단지 편의상 제공되며, 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 임의의 제목하에 또는 본 개시의 임의의 부분에 예시된 구현예는, 동일하거나 임의의 다른 제목하에 또는 본 개시의 다른 부분에 예시된 구현예와 조합될 수 있다.

[0009] 구현예의 모든 가능한 변형예에서 본원에 기재된 요소의 임의의 조합은, 본원에 달리 명시되거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한, 본 발명에 포함된다.

[0010] 정의

[0011] 본원에 사용된 용어 "종이"는 일반적인 의미로 사용되며, 종래의 습식 제제 공정 및 장비를 사용하여 제조된 부

직 시트를 의미한다. 본 개시의 맥락에서, 종이는 "원지"라고도 지칭된다.

- [0012] 본원에 기재된 "마찰 종이"는 전술한 바와 같은 원지 및 수지 코팅을 포함하는 복합재이다.
- [0013] "필프"는 줄기 및 줄기로부터 연장되는 피브릴을 갖는 아라미드 물질의 입자를 의미하고, 줄기는 일반적으로 원주형이고 직경이 약 10 내지 50 마이크로미터이며, 피브릴은 줄기에 부착된, 직경이 1 마이크로미터 안되거나 수 마이크로미터를 초과하고 길이가 약 10 내지 100 마이크로미터인 모발형 부재이다. 제지에서, 필프의 피브릴은 종이에서 인접 입자들을 고정하여 종이 구조에 일체성을 제공하는 고리 또는 패스너 역할을 하는 데 중요하다. 본원에 사용된 필프의 표면적은 그램당 0.5 내지 20 제곱 미터이다. 아라미드 필프는, 예를 들어 아라미드 플록을 정정(refining)하여 제조되거나 미국 특허 5,202,184호에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.
- [0014] 일반적으로, 플록은 연속 필라멘트 섬유를 현저한 피브릴화 없이 짧은 길이로 절단하여 형성되는 단섬유를 포함한다. 단섬유의 길이는 거의 모든 길이일 수 있지만, 적합한 범위의 예는 강화 섬유의 경우 1 mm 내지 12 mm이고, 양으로 방사되는 스테이플 섬유의 경우 5 mm 내지 800 mm이다. 일반적으로, 플록은 그램당 약 0.08 내지 0.6 제곱 미터의 표면적을 갖는다. 본 발명에 사용하기에 적합한 단섬유는 Hoiness의 미국 특허 5,474,842호에 개시된 강화 섬유이다.
- [0015] 본원에 사용된 용어 "피브리드"는 약 100 내지 1000 마이크로미터의 길이와 폭, 및 약 0.1 내지 1 마이크로미터의 두께를 갖는 작고 얇고 본질적으로 2차원인 입자의 매우 미분화된 폴리머 생성물을 의미한다.
- [0016] 본 출원의 맥락에서, 용어 아라미드는 아미드(--CONH--) 연결의 85% 이상이 2개의 방향족 고리에 직접 부착된 폴리머를 포함한다. 아라미드와 함께 첨가제가 사용될 수 있으며, 다른 폴리머 재료가 최대 10 중량%만큼 아라미드와 배합될 수 있거나, 아라미드의 디아민에 대해 다른 디아민이 10%만큼 치환되거나 아라미드의 염화이산에 대해 다른 염화이산이 10%만큼 치환된 공중합체가 사용될 수 있음이 확인되었다. 파라-아라미드는 본 발명의 섬유에 있어서 예시적인 폴리머이며, 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드)(PPD-T)가 바람직한 파라-아라미드이다. 다른 적합한 아라미드 유형 섬유는 p-페닐렌 디아민(PPD)과 3,4'-디아미노디페닐 에테르(DPE)의 결합 혼합물(예를 들어 50/50 몰비)과 테레프탈로일 클로라이드(TPA)의 반응에 의해 제조되는 것과 같은 방향족 코폴리아미드를 기반으로 한 것이다. 또 다른 적합한 섬유는 2개의 디아민, p-페닐렌 디아민 및 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸과 테레프탈산 또는 이의 무수물 또는 산 클로라이드 유도체, 또는 이들의 이성체의 중축합 반응에 의해 형성되는 것이다. 다른 섬유 유형은 파라-페닐렌디아민, 5(6)-아미노-2-(p-아미노페닐)벤즈이미다졸, 및 테레프탈로일 디클로라이드의 공중합으로부터 유도되는 방향족 공중합체이다.
- [0017] 종이
- [0018] 본 개시의 맥락에서, 종이는 원지라고도 지칭된다.
- [0019] 일 구현예에서, 종이는 섬유를 포함하는 60 내지 99 중량%의 아라미드 섬유 필프(예컨대 p-아라미드 섬유 필프), 및 섬유의 표면 상의 1 내지 40 중량%의 폴리비닐피롤리돈(PVP) 코팅을 포함하며, 코팅은 화학적으로도 정전기적으로도 섬유에 결합되어 있지 않다.
- [0020] 다른 구현예에서, 종이는 80 내지 98 중량%의 아라미드 섬유 필프(예컨대 p-아라미드 섬유 필프), 및 2 내지 20 중량%의 폴리비닐피롤리돈(PVP) 코팅을 포함한다.
- [0021] 다른 구현예에서, 종이는 80 내지 95 중량%의 아라미드 섬유 필프(예컨대 p-아라미드 섬유 필프), 및 5 내지 20 중량%의 폴리비닐피롤리돈(PVP) 코팅을 포함한다.
- [0022] 추가 구현예에서, 종이는 80 내지 90 중량%의 아라미드 섬유 필프(예컨대 p-아라미드 섬유 필프), 및 10 내지 20 중량%의 폴리비닐피롤리돈(PVP) 코팅을 포함한다.
- [0023] 또 다른 구현예에서, 종이는 1 내지 30 중량%의 아라미드 플록(예컨대 p-아라미드 플록)을 추가로 포함한다. 대안적으로, 종이는 1 내지 20 중량%의 아라미드 플록(예컨대 p-아라미드 플록), 또는 1 내지 10 중량%의 아라미드 플록(예컨대 p-아라미드 플록)을 추가로 포함한다.
- [0024] 종이는 또한, 아라미드 플록과 아라미드 피브리드의 조합을 사용하여 제조될 수 있으며, 피브리드는 플록과 기타 종이 성분을 서로 결합시키는 역할을 한다.
- [0025] 종이는 충전제 또는 마찰 개질 입자와 같은 성분을 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 충전제는 실리카, 규조토, 흑연, 및 알루미늄을 포함한다. 예시적인 마찰 개질 입자는 금속 산화물, 질화물, 탄화물, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 마찰 개질 입자는 1 마이크로미터 미만의 적어도 하나의 치수를 가질 수 있다.

- [0026] PVP를 아라미드 펄프에 적용하는 하나의 방법은 펄프와 기타 섬유 물질의 수성 슬러리에 PVP를 첨가하여 종이를 형성하고 종이를 건조시키는 것이다. 그러나, 다른 방법도 사용될 수 있다.
- [0027] 종이는 당업계에 잘 알려진 기술을 이용하여 임의의 적합한 제지기에서 제조될 수 있다.
- [0028] 바람직하게, 종이는 평균 걸리 투기도 300 cc 값에 대한 인장 강도의 비가 4.0 MPa/s 이상, 또는 4.3 MPa/s 이상이다.
- [0029] 마찰 종이
- [0030] 본원에 기재된 마찰 종이는 전술한 바와 같은 원지 및 수지 코팅을 포함하는 복합재이다.
- [0031] 일 구현예에서, 마찰 종이는 40 내지 95 중량%의 원지 및 5 내지 60 중량%의 수지를 포함한다.
- [0032] 다른 구현예에서, 마찰 종이는 60 내지 90 중량%의 원지 및 10 내지 40 중량%의 수지를 포함한다.
- [0033] 마찰 종이 수지
- [0034] 마찰 종이의 수지 성분은 페놀계, 변성 페놀계 수지, 실리콘, 폴리이미드, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0035] 본 발명에 유용한 실리콘 수지는, 예를 들어 열경화 실리콘 실런트 및 실리콘 고무를 포함한다. 다른 유용한 수지는, 약 5 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 15 중량%의 에폭시 화합물을 함유하고 잔부(용매 및 기타 가공제 제외)가 페놀계 수지인 에폭시 변성 페놀계 수지이다.
- [0036] 당업계에 알려진 바와 같이, 수지는 원지 상에 그리고 원지 내에 함침된 후, 열과 압력에 의해 경화되어 최종 형상의 마찰 종이를 형성한다. 침지 코팅 및 표면 코팅과 같은 종래의 기술을 사용하여 종이를 함침시킬 수 있다.
- [0037] 산업상 이용가능성
- [0038] 본 발명은 클러치판, 트랜스미션 밴드, 브레이크슈, 싱크로나이저 링, 마찰 원판, 또는 시스템 플레이트와 함께 사용하기 위한 고에너지 마찰 재료로서 유용하다.
- [0039] 본원에 개시된 일부 구현예가 하기 항목에 제시되며, 이들 항목(또는 그 일부)의 임의의 조합이 구현예를 정의 하도록 이루어질 수 있다. 예를 들어, 하나의 구현예에 기재된 조성물이 추가적 특징 또는 청구 요소에 따라 달라질 수 있다면, 다른 구현예에 기재된 다른 조성물도 동일한 추가적 특징 또는 청구 요소에 따라 달라질 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 항목 1a는 항목 1의 종이의 아라미드 섬유 펄프가 p-아라미드 섬유 펄프인 구현예를 개시하며, 마찬가지로, 아라미드 섬유 펄프를 포함하는(또는 이로 이루어지거나, 본질적으로 이로 이루어지는) 종이 또는 복합재를 개시하는 임의의 다른 구현예에 대해, 종이 또는 복합재가 p-아라미드 섬유 펄프를 포함하는(또는 이로 이루어지거나, 본질적으로 이로 이루어지는) 다른 구현예가 존재한다. 일반적으로, 조성물(예컨대, 종이 또는 복합재)이 아라미드 섬유질 펄프 또는 아라미드 플록 또는 아라미드 피브리드를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 본질적으로 이들로 이루어지는 본원에 기재된 임의의 구현예에 대해, p-아라미드 섬유질 펄프 또는 p-아라미드 플록 또는 p-아라미드 피브리드를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 본질적으로 이들로 이루어지는 다른 상응하는 구현예가 존재한다. 또한, 조성물을 이용하는 본원에 기재된 방법도 이러한 조성 변화에 따라 달라질 수 있다.
- [0040] 항목 1: 섬유를 포함하는 60 내지 99 중량%(종이의 총 중량 기준)의 아라미드 섬유질 펄프, 및 섬유의 표면에 코팅으로서 존재하는 1 내지 40 중량%(종이의 총 중량 기준)의 폴리비닐피롤리돈을 포함하되, 코팅이 화학적으로도 정전기적으로도 섬유에 결합되지 않은, 종이.
- [0041] 항목 1a: 일 구현예에서, 항목 1의 종이의 아라미드 섬유질 펄프는 p-아라미드 섬유질 펄프이다.
- [0042] 항목 2: 항목 1 또는 1a에 있어서, 80 내지 99 중량%의 아라미드 섬유질 펄프 또는 p-아라미드 섬유질 펄프, 및 1 내지 20 중량%의 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 종이. 일 구현예에서, 항목 1 또는 1a의 종이는 80 내지 98 중량%의 아라미드 섬유질 펄프 또는 p-아라미드 섬유질 펄프, 및 2 내지 20 중량%의 폴리비닐피롤리돈을 포함한다.
- [0043] 항목 3: 항목 1 또는 1a에 있어서, 80 내지 95 중량%의 아라미드 섬유질 펄프 또는 p-아라미드 섬유질 펄프, 및 5 내지 20 중량%의 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 종이.
- [0044] 항목 4: 항목 1 또는 1a에 있어서, 80 내지 90 중량%의 아라미드 섬유질 펄프 또는 p-아라미드 섬유질 펄프, 및

10 내지 20 중량%의 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 종이.

- [0045] 항목 4a: 일 구현예에서, 섬유를 포함하는 아라미드 섬유질 펄프 또는 p-아라미드 섬유질 펄프, 및 섬유의 표면에 코팅으로서 존재하는 폴리비닐피롤리돈을 포함하되, 코팅이 화학적으로도 정전기적으로도 섬유에 결합되어 있지 않고, 아라미드 섬유질 펄프 또는 p-아라미드 섬유질 펄프 대 폴리비닐피롤리돈의 중량비가 60:40 내지 99:1; 또는 80:20 내지 99:1; 또는 80:20 내지 98:2; 또는 80:20 내지 95:5; 또는 80:20 내지 90:10인, 종이 제공한다.
- [0046] 항목 5: 이전 항목 중 어느 한 항목에 있어서, 평균 거리 투기도 300 cc 값에 대한 인장 강도의 비가 4.0 MPa/s 이상인 종이. 일 구현예에서, 평균 거리 투기도 300 cc 값에 대한 인장 강도의 비는 4.3 MPa/s 이상이다.
- [0047] 항목 6: 항목 1에 있어서, 60 내지 99 중량%의 아라미드 섬유질 펄프 및 1 내지 40 중량%의 폴리비닐피롤리돈으로 이루어지거나, 본질적으로 이들로 이루어진 종이.
- [0048] 항목 6a: 항목 1에 있어서, 80 내지 98 중량%의 아라미드 섬유질 펄프 및 2 내지 20 중량%의 폴리비닐피롤리돈으로 이루어지거나, 본질적으로 이들로 이루어진 종이.
- [0049] 항목 6b: 항목 1에 있어서, 80 내지 95 중량%의 아라미드 섬유질 펄프 및 5 내지 20 중량%의 폴리비닐피롤리돈으로 이루어지거나, 본질적으로 이들로 이루어진 종이.
- [0050] 항목 6c: 항목 1에 있어서, 80 내지 90 중량%의 p-아라미드 섬유질 펄프 및 10 내지 20 중량%의 폴리비닐피롤리돈으로 이루어지거나, 본질적으로 이들로 이루어진 종이.
- [0051] 항목 7: 항목 1에 있어서, 아라미드 플록(예컨대 p-아라미드 플록)을 추가로 포함하되, 상기 플록은 섬유를 포함하고 종이의 총 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%의 양으로 존재하며, 폴리비닐피롤리돈은 아라미드 섬유질 펄프 섬유와 아라미드 플록 섬유의 표면에 코팅으로서 존재하고, 아라미드 섬유질 펄프는 종이의 총 중량을 기준으로 98 중량% 이하인, 종이. 일 구현예에서, 아라미드 섬유질 펄프 및 아라미드 플록은 p-아라미드 섬유질 펄프 및 p-아라미드 플록이다.
- [0052] 항목 7a: 항목 1에 있어서, 아라미드 플록을 추가로 포함하되, 상기 플록은 섬유를 포함하고 종이의 총 중량을 기준으로 1 내지 20, 또는 5 내지 20 중량%의 양으로 존재하며, 폴리비닐피롤리돈은 아라미드 섬유질 펄프 섬유와 아라미드 플록 섬유의 표면에 코팅으로서 존재하고, p-아라미드 섬유질 펄프는 종이의 총 중량을 기준으로 98 중량% 이하인, 종이. 일 구현예에서, 아라미드 섬유질 펄프 및 아라미드 플록은 p-아라미드 섬유질 펄프 및 p-아라미드 플록이다.
- [0053] 항목 7b: 일 구현예에서, 아라미드 플록을 추가로 포함하는 항목 4a의 종이 제공한다. 이러한 일 구현예에서, 아라미드 플록은 종이의 총 중량을 기준으로 1 내지 30, 또는 1 내지 20, 또는 5 내지 20 중량%의 양으로 존재한다. 일 구현예에서, 아라미드 플록은 p-아라미드 플록이다.
- [0054] 항목 8: 항목 1에 있어서, 아라미드 플록과 아라미드 피브리드의 조합을 추가로 포함하되, 상기 아라미드 플록과 아라미드 피브리드는 섬유를 포함하고 아라미드 플록과 아라미드 피브리드의 조합은 종이의 총 중량을 기준으로 1 내지 30, 또는 1 내지 20, 또는 5 내지 20 중량%의 양으로 존재하며, 폴리비닐피롤리돈은 아라미드 섬유질 펄프 섬유와 아라미드 플록 섬유와 아라미드 피브리드의 표면에 코팅으로서 존재하고, 아라미드 섬유질 펄프는 종이의 총 중량을 기준으로 98 중량% 이하인, 종이. 일 구현예에서, 아라미드 섬유질 펄프 및 아라미드 플록 및 아라미드 피브리드는 p-아라미드 섬유질 펄프 및 p-아라미드 플록 및 p-아라미드 피브리드이다.
- [0055] 항목 8a: 일부 구현예에서, 항목 4a의 종이는 아라미드 플록과 아라미드 피브리드의 조합을 추가로 포함한다. 이러한 일 구현예에서, 아라미드 플록과 아라미드 피브리드의 조합은 종이의 총 중량을 기준으로 1 내지 30, 또는 1 내지 20, 또는 5 내지 20 중량%의 양으로 존재한다. 일 구현예에서, 아라미드 섬유질 펄프 및 아라미드 플록 및 아라미드 피브리드는 p-아라미드 섬유질 펄프 및 p-아라미드 플록 및 p-아라미드 피브리드이다.
- [0056] 항목 9: 이전 항목 중 어느 한 항목에 있어서, 충전제 또는 마찰 개질 입자를 추가로 포함하는 종이.
- [0057] 항목 10: 항목 9에 있어서, 충전제 또는 마찰 개질 입자는 실리카, 규조토, 흑연, 알루미늄, 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 탄화물 중 하나 이상인, 종이.
- [0058] 항목 10a: 항목 9에 있어서, 충전제는 실리카, 규조토, 흑연, 또는 알루미늄 중 하나 이상인, 종이.
- [0059] 항목 10b: 항목 9에 있어서, 마찰 개질 입자는 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 탄화물 중 하나 이상인,

종이.

- [0060] 항목 11: 항목 7에 있어서, 종이의 총 중량을 기준으로 60 내지 98 중량%의 아라미드 섬유질 펄프, 종이의 총 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%의 아라미드 플록, 및 종이의 총 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%의 폴리비닐 피롤리돈으로 이루어지거나, 본질적으로 이들로 이루어지는 종이. 일 구현예에서, 아라미드 섬유질 펄프 및 아라미드 플록은 p-아라미드 섬유질 펄프 및 p-아라미드 플록이다.
- [0061] 항목 11a: 항목 7에 있어서, 종이의 총 중량을 기준으로 60 내지 93 중량%의 아라미드 섬유질 펄프, 종이의 총 중량을 기준으로 5 내지 20 중량%의 아라미드 플록, 및 종이의 총 중량을 기준으로 2 내지 20 중량%의 폴리비닐 피롤리돈으로 이루어지거나, 본질적으로 이들로 이루어지는 종이. 일 구현예에서, 아라미드 섬유질 펄프 및 아라미드 플록은 p-아라미드 섬유질 펄프 및 p-아라미드 플록이다.
- [0062] 항목 12: 40 내지 95 중량%의 항목 1의 종이 및 5 내지 60 중량%의 수지를 포함하되, 수지는 페놀계, 실리콘, 폴리이미드, 또는 이들의 조합인, 복합재.
- [0063] 항목 13: 항목 12에 있어서, 60 내지 90 중량%의 항목 1의 종이 및 10 내지 40 중량%의 수지를 포함하는 복합재.
- [0064] 항목 14: 40 내지 95 중량%의 항목 7의 종이 및 5 내지 60 중량%의 수지를 포함하되, 수지는 페놀계, 실리콘, 폴리이미드, 또는 이들의 조합인, 복합재.
- [0065] 항목 15: 항목 14에 있어서, 60 내지 90 중량%의 항목 7의 종이 및 10 내지 40 중량%의 수지를 포함하는 복합재.
- [0066] 본 발명은 하기 실시예에서 추가로 정의되며, 달리 언급되지 않는 한, 실시예에서 모든 부(part) 및 백분율은 중량 기준이다. 이 실시예들은 본 발명의 바람직한 구현예들을 나타내지만, 단지 예시로 제공되며 어떠한 방식으로든 제한적인 것으로 해석되어서는 안 됨을 이해해야 한다. 상기 설명 및 이 실시예들로부터, 당업자는 본 발명의 본질적 특징들을 확인할 수 있으며, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양한 용도 및 조건에 적합하게 본 발명을 다양하게 변경하고 수정할 수 있다.
- [0067] **시험 방법**
- [0068] 원지 및 마찰 종이의 평균 두께는 Thwing-Albert ProGage 기기를 사용하여 종이 샘플의 5개 포인트에서 ASTM D645M-97(2007)에 따라 측정되었다.
- [0069] 마찰 종이의 평균 두께는 두께 측정기(모델 ID-C1128, Mitsutoyo Corporation)로 측정되었고, 종이 샘플의 파단 점의 두께를 사용하였다.
- [0070] 원지 및 마찰 종이의 면적 중량은 ASTM D646-13에 따라 측정되었다.
- [0071] 마찰 종이의 면적 중량은 측정된 중량을 경화 직후의 면적(21 cm x 9 cm)으로 나누어 계산되었다.
- [0072] 원지 및 마찰 종이의 다공도와 투기도는 Genuine Gurley 4320 걸리 덴소미터 4110(Gurley Precision Instruments, 뉴욕주 트로이)을 이용해 ASTM D726-94에 따라 측정되었다. 개별 샘플을 덴소미터의 홀더에 넣고, 샘플의 0.1 인치² 또는 0.645 cm² 면적을 통해 0.304 (kPa) 압력의 공기를 강제 통과시키고, 소프트웨어를 이용해 1 인치² 또는 6.45 cm²으로 재계산하였다. 300 cc(cm³)의 공기가 샘플을 통과하는 데 필요한 시간(초)을, (s/300 cm³ 또는 s/300 cc)의 단위를 갖는 걸리 투기도로서 기록하였다(본원에서는 걸리 투기도 300 cc 값으로 지칭). 값은 각각의 샘플의 5회 시험의 평균으로서 보고된다. 기계 또한 다공도를 계산한다. 본원에서는 300 cc의 공기가 샘플을 통과하는 데 걸리는 시간(초)으로 투기도를 기록한다는 점에 유의해야 하지만, 다공도가 높을수록 투기도가 높다는 점에서 다공도와 투기도는 성질상 서로 관련이 있다. 더 짧은(작은) 시간은 더 높은 투기도에 해당하므로, 시간(초)은 투기도와 실제로 반비례한다.
- [0073] 원지 및 마찰 종이 모두 그 인장 강도 값은 ASTM D828-16에 따라 측정되었다. 값은 각각의 샘플의 8회 시험의 평균으로서 보고된다.
- [0074] **실시예**
- [0075] 하기 실시예들은 본 발명을 예시하기 위해 제공되며, 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 본 발명에 따라 제조된 실시예는 숫

자로 표시된다. 대조에 또는 비교예는 문자로 표시된다. 비교예 및 본 발명 실시예와 관련된 데이터 및 시험 결과는 표 1 및 표 2에 제시되어 있다.

- [0076] 모든 실시예에 사용된 펄프는 E.I. DuPont de Nemours and Company(델라웨어주 월밍턴)에서 시판하는, 필라멘트 당 2.25 데니어의 p-아라미드 Kevlar® 머지(merge) 1F892였다.
- [0077] 플록은 E.I. DuPont에서 또한 시판하는, 3 mm 절단 길이의 p-아라미드 Kevlar® 머지 1F570였다.
- [0078] PVP는 상표명 Sokalan으로 BASF(뉴저지주 플로햄)에서 입수하였다. 등급은 K30P였다.
- [0079] 비교예 A를 위한 원지의 제조
- [0080] p-아라미드 펄프를 교반하에 물에 첨가하여 2% p-아라미드 펄프 슬러리를 수득하였다. 슬러리를 필터 백을 통해 여과하고, 습윤 필터 케이크를 100 psi의 압력에서 1분 동안 플랫 프레스로 상온에서 가압하여 탈수를 완료하였다. 종이는 건조되지 않았다.
- [0081] 7.46 g의 p-아라미드 펄프를 2.5 리터의 물에 첨가하여 제2 슬러리를 형성한 후, 이를 실험실 제지기의 필터 스크린에 공급하였다. 형성된 종이를 더 가압하지 않고 300 +/- 20°C에서 5분 동안 건조시켰다.
- [0082] 건조된 종이는 0.72 mm의 평균 두께, 168 g/m²(gsm, 제곱 미터당 그램)의 면적 중량, 및 83.8%의 다공도를 가졌다. 종이를 투기도 및 인장 강도에 대해 시험하고, 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0083] 실시예 1을 위한 원지의 제조
- [0084] p-아라미드 펄프를 첨가하여 슬러리를 제조한 후, 첨가된 PVP의 중량이 첨가된 p-아라미드 펄프 중량의 5%가 되는 양으로 PVP도 교반하에 첨가한 것을 제외하고, 비교예 A와 유사한 방식으로 종이를 제조하였다. 압력, 시간, 및 온도는 비교예 A의 경우와 동일하였다.
- [0085] 건조된 종이는 0.69 mm의 평균 두께, 170 g/m²의 면적 중량, 및 82.9%의 다공도를 가졌다. 종이를 투기도 및 인장 강도에 대해 시험하고, 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0086] 실시예 2를 위한 원지의 제조
- [0087] p-아라미드 펄프를 첨가하여 슬러리를 제조한 후, 첨가된 p-아라미드 플록의 중량이 첨가된 p-아라미드 펄프 중량의 20%가 되는 양으로 p-아라미드 플록을 교반하에 첨가하고, 첨가된 PVP의 중량이 첨가된 p-아라미드 펄프 중량의 5%가 되는 양으로 PVP도 교반하에 첨가한 것을 제외하고, 비교예 A와 유사한 방식으로 종이를 제조하였다. 압력, 시간, 및 온도는 비교예 A의 경우와 동일하였다.
- [0088] 건조된 종이는 0.76 mm의 평균 두께, 164 g/m²의 면적 중량, 및 85.1%의 다공도를 가졌다. 종이를 투기도 및 인장 강도에 대해 시험하고, 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예 참조 번호	인장 강도 (MPa)	걸리 300 cc 투기도(s)	인장 대 걸리 비 (MPa/s)
비교예 A	4.6	2.1	2.2
실시예 1	9.2	2.1	4.4
실시예 2	14.9	1.0	14.9

- [0089]
- [0090] 마찰 종이의 제조
- [0091] 마찰 재료로서의 원지의 유효성을 시험하기 위해, 원지를 폐놀계 수지에 침지시켰다. 수지는 Sumitomo Bakelite NA(미국, 미시간주 노비)에서 입수한, 메탄올 용매 중의 PR54562(30% 용액) 유형이었다. 침지 후, 종이를 꺼내 과잉의 수지를 따라 내었다. 종이를 30분 동안 공기 건조시킨 후, 100°C의 오븐에서 15분 동안 건조시켰다. 종이의 수지 함량은 질량% 농도로 측정되었다. 이어서, 종이를 유리판 사이에 놓고 수지를 165°C에서 10분 동안

경화시킨 후, 165℃ 오븐에서 5시간 동안 후경화시켰다. 코팅된 종이의 수지 함량은 수지 코팅 전과 후의 종이의 상대 중량을 비교함으로써 확인되었다.

[0092] 비교예 B는 비교예 A의 원지로 제조되었다. 실시예 3 내지 8은, 원지의 제조 중에, 표 2에 나타난 양으로 실시예 1에 기재된 바와 같이 PVP를 첨가한 것을 제외하고, 비교예 B와 유사하게 제조되었다.

[0093] 7개 샘플에 대한 평균 물성을 각각의 유형의 마찰 종이에 대해 측정하고, 표 2에 요약하였다.

[0094] 120 x 10 mm의 마찰 종이 시험 샘플에 대해 척(chuck) 간격을 60 mm로 하여 인장 시험을 수행하였다. 샘플을 따라 3개의 포인트에서 두께를 측정하고, 판단점에 가장 가까운 두께를 계산에 사용하였다. 상온(약 23℃)에서 분당 1 mm의 속도로 시험을 수행하였다. 최고 및 최저 인장 값을 제외하고, 나머지 5개의 샘플로부터 평균 인장 강도를 구하였다(아래 표 2).

표 2

시험	실시예 참조 번호						
	비교예 B	3	4	5	6	7	8
PVP %	없음	3	5	7	10	15	20
수지 %	30.1	29.0	28.4	29.5	29.5	28.9	29.8
두께(mm)	0.84	1.02	0.81	0.79	0.78	0.79	0.75
면적 중량(gsm)	255.7	283.1	228.6	221.2	250.8	248.7	229.1
인장(MPa)	7.20	7.61	8.95	8.18	11.17	10.40	10.24
걸리 300 cc 투기도(s)	2.3	3.1	2.5	2.5	2.6	3.3	2.9

[0095]

[0096] 종래의 지식은 종이의 다공도가 증가함에 따라 인장 강도는 감소한다는 것이다. 마찰 종이의 경우, 다공도에 악영향을 미치지 않으면서 인장 강도를 증가시키는 것이 바람직하다. 놀랍게도 또한 예기치 않게, 원지 펄프에 PVP를 첨가하면, 허용되는 다공도 수준을 유지하면서 마찰 종이의 인장 값을 이와 같이 증가시킬 수 있는 것으로 확인되었다. 약 10 중량%의 PVP를 첨가할 때 최적의 인장 성능을 제공하는 것으로 보였다.